

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002542

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 014 684.5
Filing date: 25 March 2004 (25.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 014 684.5

Anmeldetag:

25. März 2004

Anmelder/Inhaber:Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München/DE**Bezeichnung:**Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende
härtbare Zusammensetzung**IPC:**

C 09 D, C 08 L, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. Januar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

HoB

Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende härtbare Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen, die ein
5 Bindemittel, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte
Gruppe trägt, sowie Partikel enthalten, die über mindestens
eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche
verfügen, sowie die Verwendung dieser Zusammensetzungen zur
Beschichtung.

10 Radikalisch härtbare Beschichtungszusammensetzungen, die
nanoskalige, mit organischen Resten oberflächenmodifizierte
Füllstoffe enthalten und nach Härtung Beschichtungen mit hoher
mechanischer Härte und Chemikalienbeständigkeit liefern, sind
15 bekannt. Bei derartigen Beschichtungszusammensetzungen
gewährleistet eine geeignete Modifikation der Partikel-
oberfläche die Kompatibilität des Partikels mit der umgebenden
Polymermatrix. Besitzt die Partikeloberfläche zudem eine
geeignete Reaktivität gegenüber der Matrix, so dass sie unter
20 den jeweiligen Härtungsbedingungen des Beschichtungssystems mit
dem Bindemittelsystem reagieren kann, gelingt es, die Partikel
während der Härtung chemisch in die Matrix einzubauen, was sich
häufig positiv auf das Eigenschaftsprofil des Kompositsystems
auswirkt.

Radikalisch härtbare partikelverstärkte Beschichtungs-
zusammensetzungen sind u.a. in US 4455205 A und US 4491508 A
beschrieben und werden beispielsweise durch Umsetzung von
kolloidalem Siliciumdioxid mit 3-Methacryloxypropyl-
30 trimethoxsilan und dem anschließenden Austausch des wässrigen
und/oder alkoholischen Lösungsmittel gegen ein radikalisch
vernetzbares organisches Bindemittel erhalten. Derartige
Beschichtungszusammensetzungen können zur Beschichtung von
thermoplastischen Substraten eingesetzt werden.

35 Aus US 6306502 B sind Beschichtungszusammensetzungen für
Kratzfestbeschichtungen bekannt, die aus kolloidalem

Siliciumdioxid und einem radikalisch polymerisierbaren Silan hergestellt werden können. Als Bindemittel wird hierbei ein (meth)acryloxyalkyl-funktionelles Isocyanurat eingesetzt. In DE 102 00 928 A1 sind härtbare organische Dispersionen
5 enthaltend oberflächenmodifizierte Nanopartikel beschrieben, die beispielsweise hergestellt werden, indem hydrophiles pyrogenes Siliciumdioxid nach einem Dispergierschritt in Dipentaerythritpentaacrylat mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Aluminiumbutylat und Wasser
10 vermischt wird. Derartige Dispersionen lassen sich insbesondere als Beschichtungsstoffe aber auch als Klebstoffe und Dichtungsmassen einsetzen.

Nach dem Stand der Technik werden die in den Beschichtungssystemen enthaltenen Partikel hergestellt, indem
15 man Partikel, die über freie Siliciumhydroxid- (SiOH) oder Metallhydroxidfunktionen (MeOH) verfügen, mit Alkoxysilanen umsetzt, die als reaktive organische Funktion eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, wie z.B. Vinyl, (Meth)acryl etc.,
20 enthalten. Sämtlichen im Stand der Technik zur Partikelfunktionalisierung eingesetzten Silanen ist dabei gemeinsam, dass sie über eine Di- oder Trialkoxysilylgruppe verfügen, wie dies z.B. beim Methacrylatopropyl-trimethoxysilan der Fall ist.

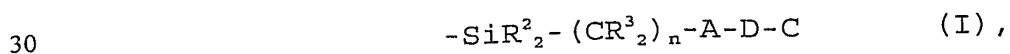
Werden zur Oberflächenfunktionalisierung Di- oder Trialkoxysilane eingesetzt, wird in Gegenwart von Wasser nach Hydrolyse und Kondensation der erhaltenen Silanole eine Siloxan-Hülle um den Partikel gebildet. In Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 375-
30 383 wird die Ausbildung einer solchen Siloxan-Hülle um einen SiO₂-Partikel beschrieben. Problematisch kann hierbei sein, dass die gebildete Siloxan-Hülle noch über eine große Anzahl von SiOH-Funktionen auf der Oberfläche verfügt. Die Stabilität derartiger SiOH-funktioneller Partikel ist unter den
35 Bedingungen der Herstellung und Lagerung, auch in Gegenwart des Bindemittels, gegebenenfalls eingeschränkt. Es kann zur Aggregation bzw. Agglomeration der Partikel kommen. Die damit verbundene eingeschränkte Stabilität der Dispersionen erschwert

die Herstellung von Materialien mit reproduzierbaren Eigenschaften. Zudem ist ein großer Anteil der reaktiven organischen Funktionen in der Siloxan-Hülle sterisch so abgeschirmt, dass über diese Funktionen keine Anknüpfung der Partikel an das reaktive Bindemittel möglich ist. Idealerweise sollten aber sämtliche an der Partikeloberfläche angebundenen reaktiven organischen Funktionen für einen kovalenten Einbau an die Matrix zur Verfügung stehen.

Somit besitzen sämtliche bekannten partikelhaltigen Bindemittelsysteme den Nachteil, sowohl in gehärteter und ungehärteter Form oftmals nur schwer reproduzierbare Eigenschaften aufzuweisen. Vor allem aber sind die mechanische Härten - und insbesondere die Kratzfestigkeit - der ausgehärteten Beschichtungen für viele Anwendungen noch nicht ausreichend.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, ein mit aktinischer Strahlung oder thermisch härtpbares Beschichtungssystem zur Verfügung zu stellen, das diese Nachteile der bekannten Systeme nicht mehr aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind härtpbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,



aufweisen, wobei

R^2 $\text{-(CR}^3)_n\text{-A-D-C}$ oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12

Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht

benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen

unterbrochen sein kann,

R^3 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12

Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

R^4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12

Kohlenstoffatomen,

A Sauerstoff, Schwefel, $=\text{NR}^4$ oder $=\text{N}-(\text{D}-\text{C})$,

D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest

mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-,

Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

C eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und

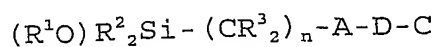
n Werte größer oder gleich 1 bedeuten.

Die härtbaren Zusammensetzungen Z enthalten Partikel P, die mittels der reaktiven ethylenisch ungesättigte Gruppe enthaltenden Reste der allgemeinen Formel I oberflächenmodifiziert sind, wobei sich die reaktiven Reste dadurch auszeichnen, dass die Silylgruppe drei über eine $\text{C}-\text{C}-$ Bindung gebundene organische Reste trägt und über eine weitere Bindung an die Partikeloberfläche geknüpft ist. Die Kratzfestigkeit der härtbaren Zusammensetzungen Z ist dadurch gegenüber den bekannten Partikel enthaltenden Zusammensetzungen deutlich gesteigert.

Die Partikel P sind vorzugsweise herstellbar durch Umsetzung von

(a) Partikeln P1 aus einem Material, das ausgewählt wird aus Metalloxiden, Metall-Silicium-Mischoxiden, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid und Organopolysiloxanharzen und deren Kombinationen, das über Funktionen verfügt, die ausgewählt werden aus $\text{Me}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$, $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Me}-\text{OR}^1$ und $\text{Si}-\text{OR}^1$,

(b) mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II,



(II),

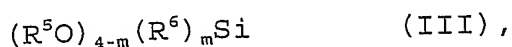
bzw. deren Hydrolyse und/oder Kondensationsprodukten,
(c) und gegebenenfalls mit Wasser,

wobei

- 5 R^1 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,
 Me ein Metallatom bedeuten und
 10 R^2 , R^3 , A, D, C und n die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Der Einsatz von monofunktionellen Organosilanen B der allgemeinen Formel II gestattet die Partikelfunktionalisierung auch in Abwesenheit von Wasser. Dabei lassen sich in einer
 15 stöchiometrischen Reaktion nahezu sämtliche MeOH- und/oder SiOH-Gruppen auf der Oberfläche des Partikels mit Organosilanen B absättigen. Verbleibende MeOH- und/oder SiOH-Gruppen, die die Stabilität der Partikel einschränken können, sind somit weitgehend vermeidbar. Auch frei zugängliche Me-O-Me, Me-O-Si
 20 oder Si-O-Si-Gruppen lassen sich in einer stöchiometrischen Reaktion durch Umsetzung mit Organosilanen B funktionalisieren.

Die Partikel P sind ebenfalls bevorzugt herstellbar durch
 25 Cöhydrolyse von Organosilanen B der allgemeinen Formel II mit Alkoxysilanen B* der allgemeinen Formel III,



wobei

- 30 R^5 die Bedeutungen von R^1 aufweisen,
 R^6 Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und
 m die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

Der Kohlenwasserstoffrest R^1 ist vorzugsweise ein Alkyl-,
 35 Cycloalkyl- oder Arylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder

- Phenylrest, besonders bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest. R^2 ist bevorzugt ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest. R^3 ist bevorzugt Wasserstoff
- 5 oder Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Arylalkylrest, insbesondere Methyl-Rest, besonders bevorzugt handelt es sich bei den Resten R^3 um Wasserstoff. n nimmt bevorzugt die Werte 1, 2 oder 3 an. Besonders bevorzugt ist $n = 1$. Die Gruppe C ist vorzugsweise ein ungesättigter Alkylrest mit 2 bis 12
- 10 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinyl, Acryl, Methacryl. Die Gruppen (-A-D-C) stehen bevorzugt für folgende Reste: $OC(O)C(CH_3)=CR^3$, $OC(O)CH=CR^3$, $NHC(O)C(CH_3)=CR^3$ oder $NHC(O)CH=CR^3$. Besonders bevorzugt stehen sie für die Reste
- 15 $OC(O)C(CH_3)=CR^3$ oder $OC(O)CH=CR^3$. Bevorzugte Reste für R^5 sind bei den bevorzugten Resten R^1 aufgeführt. R^6 ist bevorzugt ein funktionalisierter oder unfunktionalisierter z.B. aromatischer oder aliphatischer gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.
- 20 Bevorzugte Reste für R^6 sind bei den bevorzugten Resten R^2 und aufgeführt. R^6 kann auch die Bedeutung CR^3 -A-D-C annehmen, d.h., in diesem Fall sind Organosilane B der allgemeinen Formel II mit Alkoxysilanen B^* identisch.
- 25 Bevorzugte Beispiele für Alkoxysilane B^* sind Tetraethoxysilan, Tetramethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Dimethylmethoxysilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan.
- 30 Die Zusammensetzungen Z werden bevorzugt als Beschichtungen eingesetzt. Besonders bevorzugt dienen sie dabei der Verbesserung der Kratzfestigkeit der beschichteten Oberfläche. Die aus Zusammensetzungen Z durch Härtung erhältlichen Beschichtungen weisen eine höhere mechanische Härte und
- 35 verbesserte Kratzfestigkeit auf als vergleichbare

Beschichtungen, welche Partikel enthalten, die mit herkömmlichen trifunktionellen Alkoxysilanen, wie z.B. Methacrylatopropyltrimethoxysilan, bzw. deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukten oberflächenmodifiziert sind.

5

Aufgrund der hohen Reaktivität der Alkoxysilane **B** mit Methylenspacer zwischen Alkoxysilylgruppe und einem Heteroatom ($n = 1$) eignen sich diese Verbindungen besonders zur Funktionalisierung von SiOH- bzw. MeOH-tragenden Partikeln **P1**.

10

Auch die Equilibrierung der Me-O-Me-, Me-O-Si-, Si-O-Si-funktionellen Partikel mit den Alkoxysilanen **B** kann zur Herstellung der Partikel **P** durchgeführt werden. Die Umsetzungen der Partikel **P1** mit den Alkoxysilanen **B** verlaufen schnell und vollständig.

15

Das in den Zusammensetzungen **Z** enthaltene Bindemittel **BM** muß eine oder mehrere reaktionsfähige Gruppen tragen, die bevorzugt initiiert durch aktinische Strahlung oder thermische Behandlung unter Aufbau eines Polymers mit sich und den reaktionsfähigen Partikeln zu einer radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation befähigt sind. Reaktionsfähige Gruppen sind Gruppen mit ethylenisch ungesättigten Funktionen, insbesondere Vinylgruppen, Methacrylatgruppen, Acrylatgruppen,

20

Acrylamidgruppen. Das Bindemittel **BM** kann dabei sowohl monomere, oligomere oder auch polymere Verbindungen enthalten. Beispiele geeigneter monomerer und oligomerer Verbindungen sind Hexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Triethylenglycoldiacrylat etc.

30

Beispiele geeigneter polymerer Bindemittel **BM** sind ethylenisch ungesättigte Gruppen tragende (Meth)acrylcopolymere, Polyester-(meth-)acrylate, ungesättigte Polyester, Urethan-(meth-)acrylate, Silicon-(meth-)acrylate.

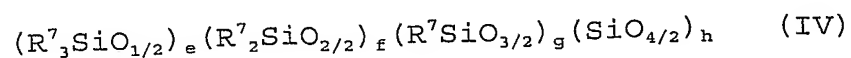
35

Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung im Infrarot (NIR), im Sichtbaren, im Ultraviolett (UV) sowie im Bereich der Röntgenstrahlung verstanden.

Die Zusammensetzungen Z zeichnen sich dadurch aus, daß als Partikel P1 sämtliche Metalloxid- und Metallmischoxid-Partikel (z.B. Aluminiumoxide wie Korund, Aluminiummischoxide mit anderen Metallen und/oder Silicium, Titanoxide, Zirkonoxide, Eisenoxide etc.), Siliciumoxid-Partikel (z.B. kolloidale Kieselsäure, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Kieselsole) oder Siliciumoxid-Verbindungen, bei denen einige Valenzen des Siliciums mit organischen Resten versehen sind (z.B. Siliconharze), eingesetzt werden. Die Partikel P1 zeichnen sich weiter dadurch aus, daß sie auf ihrer Oberfläche über Metall- (MeOH), Siliciumhydroxid- (SiOH), Me-O-Me-, Me-O-Si- und/oder Si-O-Si-Funktionen verfügen, über die eine Reaktion mit den Organosilanen B erfolgen kann. Die Partikel P1 besitzen bevorzugt einen mittleren Durchmesser von kleiner 1000 nm, besonders bevorzugt kleiner 100 nm, wobei die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung bestehen die Partikel P1 aus pyrogener Kieselsäure. In einer weiteren bevorzugten Ausführung der Erfindung werden als Partikel P1 kolloidale Silicium- oder Metalloxide eingesetzt, die bevorzugt als Dispersion der entsprechenden Oxidteilchen von Submikrongröße in einem wäßrigen oder organischen Lösungsmittel vorliegen. Dabei können bevorzugt die Oxide der Metalle Aluminium, Titan, Zirkonium, Tantal, Wolfram, Hafnium, Zinn verwendet werden. Bevorzugt werden wässrige SiO₂-Sole eingesetzt, die bevorzugt mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II umgesetzt werden.

Ebenfalls bevorzugt eingesetzt werden zudem Partikel P1, die aus Siliconharzen der allgemeinen Formel IV



bestehen, wobei

R⁷ eine OR⁸-Funktion, eine OH-Funktion, einen gegebenenfalls halogen-, hydroxyl-, amino-, epoxy-, thiol-, (meth)acryl-, oder NCO-substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht
5 benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,

R⁸ einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

e einen Wert von größer oder gleich 0,

10 f einen Wert von größer oder gleich 0,

g einen Wert von größer oder gleich 0 und

h einen Wert von größer oder gleich 0 bedeuten, mit der Massgabe, dass die Summe aus e + f + g + h mindestens 1, vorzugsweise mindestens 5 ist.

15

Für die Zusammensetzungen Z können ein oder mehrere verschiedene Partikeltypen P eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise Beschichtungssysteme herstellen, die neben nanoskaligem SiO₂ auch nanoskaligen Korund enthalten.

20

Die Menge der im Beschichtungssystem Z enthaltenen Partikel P beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 15 Gew.-% und vorzugsweise höchstens 90 Gew.-%.

25

Die Herstellung der Zusammensetzungen Z erfolgt vorzugsweise in einem zweistufigen Verfahren. In der ersten Stufe werden die Partikel P hergestellt. Im zweiten Schritt werden die funktionalisierten Partikel P in das Bindemittel BM

30

einggebracht.

In einem bevorzugten Verfahren wird der durch Umsetzung des Partikels P1 mit dem Organosilan B erhaltene Partikel P gereinigt, bevor er in das Bindemittel BM eingebracht wird.

Dieses Vorgehen empfiehlt sich insbesondere dann, wenn sich die im Herstellungsprozess anfallenden Verunreinigungen negativ auf das Eigenschaftsprofil der (ausgehärteten) Beschichtung auswirken. Die Reinigung der Partikel P kann beispielsweise
5 erfolgen, indem der Partikel ausgefällt und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen wird.

In einem alternativen Verfahren wird die Zusammensetzung Z hergestellt, indem die Partikel P1 in Gegenwart des
10 Bindemittels BM mit den Silanen B funktionalisiert werden. In beiden Herstellungsverfahren können die Partikel P1 sowohl als Dispersion in einem wässrigen oder auch wasserfreien Lösungsmittel als auch im festen Zustand vorliegen.

15 Werden dabei wässrige oder nichtwässrige Dispersionen der Partikel P1 verwendet, so wird das entsprechende Lösungsmittel nach dem Einbringen der Partikel P oder P1 in das Bindemittel BM in der Regel entfernt. Die Entfernung des Lösungsmittels erfolgt dabei bevorzugt destillativ, sie kann vor oder nach dem
20 Umsatz der Partikel P1 mit den Silanen B erfolgen.

Beispiele für bevorzugt eingesetzte Silane B sind
Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan, Methacrylatomethyl-
dimethylethoxysilan, Methacrylatopropyl-dimethylmethoxysilan,
25 Methacrylatopropyl-dimethylethoxysilan, Acrylatomethyl-
dimethylmethoxysilan, Acrylatomethyl-dimethylethoxysilan,
Acrylatopropyl-dimethylmethoxysilan und Acrylatopropyl-
dimethylethoxysilan.

30 Zur Funktionalisierung der Partikel kann ein Silan B einzeln oder ein Gemisch verschiedener Silane B oder auch ein Gemisch aus Silanen B mit anderen Alkoxysilanen eingesetzt werden.

Die Zusammensetzungen Z können zudem gängige Lösungsmittel
35 sowie die in Formulierungen üblichen Additive und Zusätze

enthalten. Zu nennen wären hier u.a. Verlaufshilfsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Haftvermittler, Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und/oder Radikalfänger, Thixotropiermittel sowie weitere Fest- und Füllstoffe. Zur Erzeugung der jeweils
5 gewünschten Eigenschaftsprofile sowohl der Zusammensetzungen als auch der ausgehärteten Massen sind derartige Zusätze bevorzugt. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Zusammensetzungen Z als Beschichtungen eingesetzt werden sollen. Ebenso können diese Beschichtungsformulierungen auch
10 Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten.

Die Aushärtung der Zusammensetzung Z erfolgt bevorzugt durch aktinische Strahlung oder thermisch initiierte radikalische Polymerisation unter den für ethylenisch ungesättigte Gruppen
15 erforderlichen Bedingungen in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise.

Die Polymerisation erfolgt beispielsweise durch UV-Bestrahlung nach Zusatz geeigneter Photoinitiatoren wie z.B. Darocur® 1178, Darocur® 1174, Irgacure® 184, Irgacure® 500. Diese
20 Photoinitiatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1-5 Gew.-% eingesetzt. Thermisch lässt sich die Polymerisation nach Zugabe von organischen Peroxiden, wie z.B. Peroxydicarbonsäuren, oder Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, durchführen.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung enthalten die Zusammensetzungen Z mindestens einen Photoinitiator und die Härtung der Beschichtung erfolgt durch UV-Strahlung. In einer weiteren besonders bevorzugten
30 Ausführung der Erfindung erfolgt die Aushärtung der Zusammensetzungen Z durch Elektronenstrahlen.

Die nach Aushärtung der Zusammensetzungen Z erhaltenen Beschichtungen besitzen hervorragende mechanische
35 Eigenschaften. Im Vergleich zu bekannten Materialien wird beispielsweise die Kratzfestigkeit signifikant verbessert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Zusammensetzungen Z zur Beschichtung von beliebigen Substraten. Bevorzugte Substrate sind beispielsweise oxidische Materialien, wie z.B. Glas, Metalle, Holz oder Kunststoffe wie Polycarbonat, Polybutylentherephthalat, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polypropylen.

Die aufgetragenen Beschichtungen dienen zur Verbesserung der Kratzfestigkeit, Abriebbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit oder aber zur Beeinflussung der abhäsiven Eigenschaften. Das Aufbringen der Zusammensetzungen Z kann durch beliebige Verfahren wie Eintauch-, Sprüh- und Gießverfahren erfolgen. Auch ein Aufbringen nach einem "wet in wet"-Verfahren ist möglich.

Alle Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

Soweit nicht anders angegeben sind in den folgenden Beispielen alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

Beispiel 1:

Zu 20,00 g eines SiO_2 -Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO_2 , 12 nm) werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO_2 .

Beispiel 2:

Zu 20,00 g eines wässrigen SiO_2 -Sols (LUDOX® AS 40 der Firma Grace Davison, 40 Gew.-% SiO_2 , pH = 9,1, 22 nm) werden innerhalb

von 60 min 15 ml Ethanol und binnen 5 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und
5 anschliessend Ethanol und Wasser als Azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO₂.

Beispiel 3:

10 Zu 20,00 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatomethyl-dimethylmethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 100 ml (5 x 20 ml) Pentan
15 gewaschen. Zu einer Dispersion von 2,90 g des erhaltenen Feststoffs in 10 ml Ethanol werden 7,10 g HDDA zugegeben und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält eine transparente Dispersion mit einem SiO₂-Gehalt von 29 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel 1:

20 Zu 26,7 g eines SiO₂-Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO₂, 12 nm) werden innerhalb von 1 min 15,00 g Hexandioldiacrylat zugegeben, 30 min gerührt und anschliessend das Isopropanol unter vermindertem Druck
abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 35 Gew.-% SiO₂.

Vergleichsbeispiel 2:

30 Zu 20,00 g eines wässrigen SiO₂-Sols (LUDOX® AS 40 der Firma Grace Davison, 40 Gew.-% SiO₂, pH = 9,1, 22 nm) werden innerhalb von 60 min 20 ml Ethanol und binnen 5 min 2,00 g Methacrylatomethyl-trimethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Ethanol und Wasser als Azeotrop abdestilliert.
35 Die transparente Dispersion enthält 35 Gew.-% SiO₂.

Vergleichsbeispiel 3:

Zu einem Gemisch von 20,00 g eines SiO_2 -Organosols (IPA-ST® der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO_2 , 12 nm) und 10 g Wasser werden innerhalb von 1 min 2,00 g Methacrylatopropyl-
5 trimethoxysilan getropft. Das Gemisch wird für 16 h auf 60 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 15 g Hexandioldiacrylat zugegeben und anschliessend Isopropanol und Wasser azeotrop abdestilliert. Die transparente Dispersion enthält 29 Gew.-% SiO_2 .

10

Beispiel 4:**Herstellung von Lackfilmen**

Die Beschichtungsmassen aus den Beispielen 1, 2, 3 und den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 3 sowie eine Beschichtung, die
15 aus reinem 1,6-Hexandioldiacrylat besteht, werden jeweils mittels eines Filmziehgerätes Coatmaster® 509 MC der Fa. Erichsen mit einem Rakel der Spalthöhe 80 µm auf einer Glasplatte aufgerakelt. Anschließend werden die erhaltenen Beschichtungsfilme unter Stickstoff in einem UVA-Cube, Typ UVA-
20 Print 100 CV1 der Fa. Dr. Hönle mit einer Lampenleistung von ca. 60 mW/cm² bei einer Bestrahlungsdauer von 60 s gehärtet. Aus sämtlichen Beschichtungsformulierungen werden dabei optisch schöne und glatte Beschichtungen erhalten. Der Glanz aller fünf Beschichtungen - bestimmt mit einem Glanzmessgerät Micro gloss 20° der Fa. Byk - lag bei allen 6 Lacken bei ca. 155 Glanz-Einheiten.

Beispiel 5:**Bewertung der Kratzfestigkeit von Lackfilmen**

30 Die Kratzfestigkeit der nach Beispiel 4 erzeugten Lackfilme wird mit einem Scheuerprüfgerät nach Peter-Dahn ermittelt. Hierzu wird ein Scheuervlies Scotch Brite® 07558 mit einer Fläche von 45 x 45 mm mit einem Gewicht von 1 kg beschwert und mit 500 Hüben verkratzt. Sowohl vor Beginn als auch nach
35 Beendigung der Kratzversuche wird der Glanz der jeweiligen Beschichtung mit einem Glanzmessgerät Micro gloss 20° der Fa. Byk gemessen. Als Maß für die Kratzfestigkeit der jeweiligen

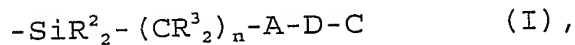
Beschichtung wird der Glanzverlust bestimmt (Mittelwert aus jeweils 3 Lackproben):

Lackprobe	Glanzverlust
Beispiel 1	$15 \pm 4 \%$
Beispiel 2	$10 \pm 5 \%$
Beispiel 3	$< 5 \%$
Vergleichsbeispiel 1	$78 \pm 7 \%$
Vergleichsbeispiel 2	$25 \pm 5 \%$
Vergleichsbeispiel 3	$43 \pm 5 \%$
1,6-Hexandioldiacrylat	$75 \pm 10 \%$

Tabelle 1: Glanzverlust beim Kratztest nach Peter-Dahn

Patentansprüche

1. Härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,



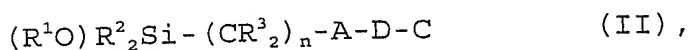
aufweisen, wobei

- R² $-(\text{CR}^3)_n-\text{A}-\text{D}-\text{C}$ oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
- R³ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
- R⁴ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- A Sauerstoff, Schwefel, =NR⁴ oder =N-(D--C),
- D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,
- C eine ethylenisch ungesättigte Gruppe und
- n Werte größer oder gleich 1 bedeuten.

2. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1, bei denen die Partikel P herstellbar sind durch Umsetzung von
- (a) Partikeln P1 aus einem Material, das ausgewählt wird aus Metalloxiden, Metall-Silicium-Mischoxiden, Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid und Organopolysiloxanharzen und deren Kombinationen, das über Funktionen verfügt, die ausgewählt werden aus Me-OH, Si-OH, Me-O-Me, Me-O-Si, Si-

O-Si, Me-OR¹ und Si-OR¹,

(b) mit Organosilanen B der allgemeinen Formel II,



5

bzw. deren Hydrolyse und/oder Kondensationsprodukten,

(c) und gegebenenfalls mit Wasser,

wobei

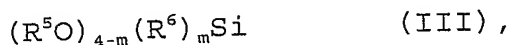
10 R¹ Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR⁴-Gruppen unterbrochen sein kann,

Me ein Metallatom bedeuten und

15 R², R³, A, D, C und n die bei Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

3. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1, bei denen die Partikel P herstellbar sind durch Cohydrolyse von Organosilanen B der allgemeinen Formel II mit Alkoxysilanen B* der allgemeinen Formel III,



wobei

R⁵ die Bedeutungen von R¹ aufweisen,

R⁶ Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann und

m die Werte 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

30 4. Zusammensetzungen Z nach Anspruch 2 und 3, bei denen der Kohlenwasserstoffrest R¹ ein Methyl-, Ethyl- oder Phenylrest ist.

5 Zusammensetzungen Z nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die

Gruppen (-A-D-C) für die Reste $\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CR}^3_2$,
 $\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CR}^3_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CR}^3_2$ oder $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}=\text{CR}^3_2$ stehen.

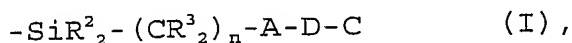
- 5 6. Zusammensetzungen **Z** nach Anspruch 1 bis 5, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** befähigt sind zur radikalischen, kationischen oder anionischen Polymerisation.
- 10 7. Zusammensetzungen **Z** nach Anspruch 1 bis 6, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** polymerisiert werden können durch aktinische Strahlung oder thermische Behandlung.
- 15 8. Zusammensetzungen **Z** nach Anspruch 1 bis 7, bei denen die ethylenisch ungesättigten Gruppen im Bindemittel **BM** ausgewählt werden aus Vinylgruppen, Methacrylatgruppen, Acrylatgruppen und Acrylamidgruppen.
- 20 9. Zusammensetzungen **Z** nach Anspruch 1 bis 8, bei denen die Partikel **P1** einen mittleren Durchmesser von kleiner 1000 nm besitzen, wobei die Teilchengröße durch Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird.
- 25 10. Verwendung der Zusammensetzungen **Z** gemäss Anspruch 1 bis 9 zur Beschichtung von Substraten.

Oberflächenmodifizierte Partikel enthaltende härtbare Zusammensetzung

Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung sind härtbare Zusammensetzungen Z, die ein Bindemittel BM, das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe trägt, sowie Partikel P enthalten, die über mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe an ihrer Oberfläche verfügen und Reste der allgemeinen Formel I,



aufweisen, wobei

15

R^2 $-(\text{CR}^3_2)_n-\text{A}-\text{D}-\text{C}$ oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

20

R^3 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

25

R^4 Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

A Sauerstoff, Schwefel, $=\text{NR}^4$ oder $=\text{N}-(\text{D}-\text{C})$,

D Carbonylgruppe, Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenrest mit jeweils 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffkette durch nicht benachbarte Sauerstoff-, Schwefel-, oder NR^4 -Gruppen unterbrochen sein kann,

30

C eine endständige ungesättigte Gruppe und

n Werte größer oder gleich 1 bedeuten.